

Flame-retardant resin composition

Patent Number: ☐ [US5364899](#)
 Publication date: 1994-11-15
 Inventor(s): WATANABE JYUN (JP); KUDO NORIAKI (JP)
 Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGUO KABUSHIKI K (JP)
 Requested Patent: ☐ [DE4301730](#)
 Application Number: US19930007719 19930122
 Priority Number(s): JP19920032823 19920124; JP19920197505 19920702; JP19920198930 19920703; JP19920223037 19920821
 IPC Classification: C08K5/54; C08K5/09
 EC Classification: [C08K3/00P5](#), [C08K5/098](#), [C08L55/02](#), [C08L69/00](#)
 Equivalents:

Abstract

A flame-retardant resin composition comprising the following components: (A) 100 parts by weight of a polycarbonate resin, (B) from 0.0001 to 1 part by weight of a salt of a carboxylic acid with zinc, (C) at least one member selected from the group consisting of from 1 to 200 parts by weight of a filler, from 0.01 to 5 parts by weight of a fluorine-containing resin and from 0.01 to 5 parts by weight of a silicone.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 01 730 A 1**

⑤ Int. Cl. 5:
C 08 L 69/00
C 08 K 5/09
C 08 K 7/00
C 08 L 27/12
C 08 L 83/04
C 08 L 55/02
C 08 K 5/52
// (C08L 27/12,27:18)
(C08L 55/02,51:04)
(C08K 5/52,5:521,
5:524)C09K 21/14

DE 43 01 730 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

24.01.92 JP P 32823/92 02.07.92 JP P 197505/92
03.07.92 JP P 198930/92 21.08.92 JP P 223037/92

⑦1 Anmelder:

Denki Kagaku Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:

Watanabe, Jyun, Machida, Tokio/Tokyo, JP; Kudo,
Noriaki, Machida, Tokio/Tokyo, JP

⑤4 Flammenhemmende Harzmasse

⑤7 Flammenhemmende Harzmasse, umfassend die nachste-
henden Bestandteile:

- (A) 100 Gewichtsteile eines Polycarbonatharzes,
- (B) 0,0001 bis 1 Gewichtsteile eines Salzes einer Carbonsäu-
re mit Zink,
- (C) mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe,
bestehend aus 1 bis 200 Gewichtsteilen eines Füllstoffs, 0,01
bis 5 Gewichtsteilen eines fluorhaltigen Harzes und 0,01 bis 5
Gewichtsteilen eines Silicons.

DE 43 01 730 A 1

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flammenhemmende Harzmasse. Insbesondere betrifft sie eine flammenhemmende Harzmasse mit einem Flammenverzögerungsmittel, umfassend ein Zinksalz einer Carbonsäure, eingebracht in ein Polycarbonatharz.

Erörterung des Hintergrundes

Aufgrund ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und thermischen Beschaffenheiten werden Polycarbonatharze in breitem Maße industriell auf dem Gebiet der Automobilfertigung, der Herstellung von Büroeinrichtungen, auf dem elektronischen und elektrischen Gebiet usw. verwendet. Andererseits besteht seit den letzten Jahren eine strenge Anforderung hinsichtlich der Flammenverzögerung, insbesondere von Kunststoffen, die bei der Anfertigung von Büroeinrichtungen und elektrischen Haushaltseinrichtungen zur Anwendung kommen. Um ein solches Erfordernis zu erfüllen, wurden verschiedene Flammenverzögerungsmittel entwickelt und untersucht. Bislang wurden zur Flammenverzögerung von Polycarbonatharzen hauptsächlich chlor- oder bromhaltige Verbindungen verwendet und in einigen Fällen Antimontrioxid oder dergleichen als Flammenverzögerungshilfsmittel in Kombination mit solchen Flammenverzögerungsmitteln.

Wenn eine chlor- oder bromhaltige Verbindung zur Flammenverzögerung verwendet wird, ist die flammenverzögernde Wirkung relativ hoch, jedoch werden während der Veraschung oder beim Ausbruch von Feuer giftige und gefährliche Stoffe entwickelt, wodurch Hilfs- oder Löschmaßnahmen erschwert werden oder möglicherweise die Umwelt verschmutzt wird. Des weiteren weist eine chlor- oder bromhaltige Verbindung die Problematik einer unzureichenden Hitzestabilität auf und die mechanischen Eigenschaften neigen dazu, sich durch die Hitzeeinwirkung während des Formvorgangs zu verschlechtern. Darum ist es wünschenswert, ein flammenhemmendes Harz zu entwickeln, das keine solche chlor- oder bromhaltige Verbindung enthält oder das einen relativ geringen Anteil einer solchen chlor- oder bromhaltigen Verbindung aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Lösung solcher Problematiken des Standes der Technik und die Bereitstellung einer flammenhemmenden Harzmasse mit ausgezeichneter Flammenverzögerung.

Die japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung Nr. 90 557/1977 offenbart eine thermisch stabile Zusammensetzung, umfassend ein aromatisches Polycarbonat, eine C_1-C_{24} -Carbonsäure (nichtanhydridisch) und ein Salz einer C_1-C_{24} -Carbonsäure mit einem Metall der Gruppe II des Periodensystems. Diese Publikation offenbart jedoch nichts über eine flammenhemmende Wirkung, obwohl sie die Verbesserung der thermischen Stabilität offenbart. Diese Publikation lehrt nichts über eine Verbesserung der Flammenverzögerung durch die Verwendung eines Salzes einer Carbonsäure mit Zink.

Zusammenfassung der Erfindung

Die Autoren der vorliegenden Erfindung führten umfangreiche Untersuchungen durch, um die Flammenhemmung eines Polycarbonatharzes durch ein im wesentlichen kein Chlor oder Brom enthaltendes Flammenverzögerungsmittel zu verbessern und im Ergebnis wurde gefunden, daß eine ausgezeichnete flammenhemmende Wirkung durch Einbringen eines Zinksalzes einer Carbonsäure und mindestens eines Mitglieds, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Füllstoff, einem fluorhaltigen Harz und einem Silicon, erhalten werden kann. Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieser Erkenntnis vervollständigt.

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine flammenhemmende Harzmasse bereit, umfassend die nachstehenden Bestandteile:

- A) 100 Gewichtsteile eines Polycarbonatharzes,
- B) 0,0001 bis 1 Gewichtsteil eines Salzes einer Carbonsäure mit Zink,
- C) mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1 bis 200 Gewichtsteilen eines Füllstoffs, 0,01 bis 5 Gewichtsteilen eines fluorhaltigen Harzes und 0,01 bis 5 Gewichtsteilen eines Silicons.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polycarbonatharz ist eines, das durch Umsetzung eines zweiwertigen Phenols und einer Carbonatvorstufe durch ein Lösungsverfahren oder ein Schmelzverfahren hergestellt wurde. Typische Beispiele für zweiwertige Phenole sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid und Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon. Ein bevorzugtes bifunktionelles Phenol ist ein Bis(4-hydroxyphenyl)alkan, insbesondere Bisphenol A, als Hauptmaterial. Die Carbonatvorstufe kann ein Carbonylhalogenid, ein Carbonylester oder ein Halogenameisensäureester sein. Insbesondere umfaßt sie Phosgen, Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat, Dihalogenameisensäureester eines zweiwertigen Phenols oder ein Gemisch davon.

Zur Herstellung eines Polycarbonatharzes kann mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus diesen zweiwertigen Phenolen verwendet werden. Des weiteren können zwei oder mehr so erhaltene Polycarbonatharze in Kombi-

nation als Gemisch verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, ein Polycarbonat zu verwenden, das kein Halogen enthält.

Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Zinkcarbonsäuresalz ist eines, bei dem der Carbonsäureanteil wiedergegeben wird durch die Formel $R(\text{COOH})_n$, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$ -Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet und n eine ganze Zahl von mindestens 1 darstellt. In diesem Salz einer Carbonsäure mit Zink kann eine freie Carboxylgruppe vorliegen und das Salz enthält vorzugsweise keinen Halogenbestandteil.

Bevorzugte Beispiele des Carbonsäuresalzes mit Zink sind Zinkformiat, Zinkacetat, Zinkpropionat, Zinkbutyrat, Zinkvalerianat, Zinkhexanat, Zinkoctanat, Zinkdodecanat, Zinklaurat, Zinkmyristat, Zinkpalmitat, Zinkstearat, Zinkoxalat, Zinkmalonat, Zinksuccinat, Zinkglutarat, Zinkadipat, Zinkpimelat, Zinksuberat, Zinkazelat, Zinksebacat, Zinkacrylat, Zinkmethacrylat, Zinkcrotonat, Zinkoleat, Zinkfumarat, Zinkmaleat, Zinkbenzoat, Zinkphthalat und Zinkcinnamat.

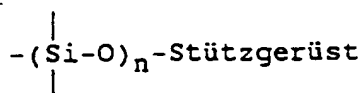
Diese Zinksalze können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, Zinkformiat, Zinkacetat, Zinkpropionat, Zinkstearat, Zinkvalerianat, Zinkhexanat oder Zinkbenzoat zu verwenden. Bevorzugter wird Zinkacetat verwendet.

Es gibt keine besondere Beschränkung für die Menge eines solchen Metallsalzes. Jedoch liegt diese vorzugsweise im Bereich von 0,0001 bis 1 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A). Bevorzugter liegt sie im Bereich von 0,0001 bis 0,1 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A). Wenn die Menge unterhalb dieses Bereiches liegt, kann keine hinreichende flammenhemmende Wirkung erreicht werden. Andererseits wenn die Menge den Bereich überschreitet, tritt als Nachteil eine beschleunigte Zersetzung des Polycarbonatharzes auf.

Das Tropfen geschmolzenen Harzes, während das Harz brennt, ist ein unerwünschtes Phänomen aus dem Blickwinkel der Brandverhütung. Für die Verminderung des Tropfens von Harz sind der Füllstoff, das fluorhaltige Harz und das Silicon, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, alle wirksam, wenn sie in Kombination mit dem Zinksalz einer Carbonsäure verwendet werden.

Das fluorhaltige Harz, das in der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, kann zum Beispiel Polytetrafluorethylen, ein Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether-Copolymer, ein Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer, Polytrifluorchlorethylen oder Polyvinylidenfluorid sein. Die fluorhaltigen Harze können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Die fluorhaltigen Harze können in beliebiger Form als Emulsion, Suspension, Mikrofibrillen, Pulver oder Granulat verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, Polytetrafluorethylen zu verwenden.

Das in der Erfindung verwendbare Silicon ist nicht besonders eingeschränkt, solange es ein



in seiner Molekülstruktur aufweist.

Spezielle Beispiele für das in der vorliegenden Erfindung verwendbare Silicon sind Polydimethylsiloxan, Polymethylphenylsiloxan, aminomodifiziertes Silicon, mercaptomodifiziertes Silicon und epoxymodifiziertes Silicon. Diese Silicone können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Des weiteren kann ein solches Silicon einen breiten Molekulargewichtsbereich von einigen Hundert bis zu einigen Millionen aufweisen und es kann in Form eines Öls, Lackes, Gummis oder in Harzform vorliegen. In der vorliegenden Erfindung ist die Anwendung von Polydimethylsiloxan bevorzugt.

Wenn das Silicon und das fluorhaltige Harz in der vorliegenden Erfindung angewendet werden, liegen deren Mengen gewöhnlich im Bereich von 0,01 bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Harzbestandteils. Wenn die Mengen des Silicons und des fluorhaltigen Harzes 5 Gewichtsteile übersteigen, kann die sich ergebende Harzmasse Mängel aufweisen wie ein verschlechtertes Aussehen des Formteils oder eine Erhöhung der Schmelzviskosität.

Zur flammenhemmenden Harzmasse der vorliegenden Erfindung kann ein Füllstoff zur Verbesserung zum Beispiel der mechanischen Eigenschaften und der thermischen Eigenschaften sowie zur Verhinderung des Tropfens des Harzes eingegeben werden. Der Füllstoff ist nicht besonders begrenzt, solange er einen Füllstoff für ein Harz darstellt, der gewöhnlich zur Anwendung kommt.

Solch ein Füllstoff kann zum Beispiel ein faseriger Füllstoff wie Glasfasern, Asbest, Kohlefasern, aromatische Polyamidfasern, Kaliumtitanatwhiskerfasern, Metallfasern, keramische Fasern oder Borwhiskerfasern oder ein pulverförmiger, granulatförmiger oder tafelförmiger anorganischer Füllstoff sein wie Glimmer, Silica, Talkum, Ton, Calciumcarbonat, Glaskügelchen, Glashohlkügelchen oder Glasflocken. Diese Füllstoffe können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Des weiteren kann ein solcher Füllstoff mit einem Oberflächenbehandlungsmittel wie einem Leimungsmittel, einem Kupplungsmittel oder dergleichen behandelt sein. Unter ihnen kommt ein faseriger Füllstoff vorzugsweise zur Anwendung. Bevorzugter werden Glasfasern verwendet.

Der Füllstoff ist zur Verhinderung des Tropfens des Harzes und der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der thermischen Eigenschaften des Harzes wirksam. Der Füllstoff wird zur Verhinderung des Tropfens in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Harzbestandteils verwendet. Um des weiteren dem Harz mechanische Eigenschaften oder thermische Eigenschaften zu verleihen, wird der

Füllstoff im Bereich von bis zu 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Harzbestandteiles erhöht. Wenn der Füllstoff lediglich zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der thermischen Eigenschaften unter Nichtberücksichtigung der Funktion des Verhinderns des Tropfens verwendet wird, kann die Füllstoffmenge in einem Bereich von 1 bis 100 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 1 bis 100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Harzes zum fluorhaltigen Harz oder zum Silicon festgelegt werden, das in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes vorliegt. Wenn der Füllstoff in einer Menge verwendet wird, die 200 Gewichtsteile übersteigt, wird die Formbarkeit der Harzmasse verschlechtert.

In der vorliegenden Erfindung kann eine Carbonsäure als Stabilisator verwendet werden, um eine Abnahme des Molekulargewichts des Polycarbonats des Harzbestandteils zu verhindern, wenn die flammenhemmende Harzmasse einer Hitzeeinwirkung, zum Beispiel durch einen Formvorgang, unterzogen wird. Die zu verwendende Carbonsäure ist nicht besonders begrenzt, jedoch ist eine Carbonsäure bevorzugt, die eine Säureanhydridstruktur aufweist. Bevorzugter ist eine aromatische Carbonsäure, die eine Säureanhydridstruktur aufweist.

Spezielle Beispiele der Carbonsäure sind Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Cyclopentadecarbonsäureanhydrid, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid, Norbornan-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Methylhyminsäureanhydrid (methyl hymic anhydride) und ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

Die Menge der Verbindung mit einer Dicarbonsäureanhydridstruktur liegt gewöhnlich in einem Bereich von 0,01 bis 3 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 0,001 bis 1 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzbestandteils. Wenn die Menge weniger als 0,001 Gewichtsteile beträgt, wird keine hinreichende Wirkung für die Hitzestabilisierung erhalten. Andererseits, wenn die Menge 3 Gewichtsteile übersteigt, wird keine zusätzliche Wirkung erreicht.

In der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zu dem Polycarbonatharz anderes Harz zugegeben werden, solange die teilweise erforderliche Flammenverzögerung nicht verschlechtert wird. Typische Beispiele eines solchen zusätzlichen Harzes sind ein Polystyrolharz (PS), ein Acrylnitrilstyrol-Copolymer (SAN), ein Acrylnitrilbutadienstyrolharz (ABS), ein Polyesterharz (PBT oder PET) sowie ein (modifiziertes) Polyethylen, ein (modifiziertes) Polypropylen, ein (modifiziertes) Ethylen-Propylen-Copolymerharz, ein Polyphenylenether, ein Polyamid, ein Polyacetal, ein Polymethylmethacrylat, ein Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymerharz, ein Styrol/N-Phenylmaleinsäureanhydrid-Copolymerharz, ein Styrol/N-Phenylmaleimid /Maleinsäureanhydrid-Copolymerharz, ein Styrol/N-Phenylmaleimid /Acrylnitril-Copolymerharz und ein Styrol/N-Phenylmaleimid-Copolymerharz. Des weiteren können zwei oder mehrere dieser Harze in Kombination verwendet werden. Von ihnen wird nun ein ABS-Harz genauer beschrieben.

Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende ABS-Harz ist ein Pffropfpolymer, erhältlich durch Pffropfpolymerisieren eines ein aromatisches Vinylmonomer enthaltenden Vinylmonomers zu einem Elastomer. Es umfaßt weiterhin ein Mischprodukt aus einem solchen Pffropfpolymer mit einem Polymer, das erhältlich ist durch Polymerisierung eines ein aromatisches Vinylmonomer enthaltenden Vinylmonomers.

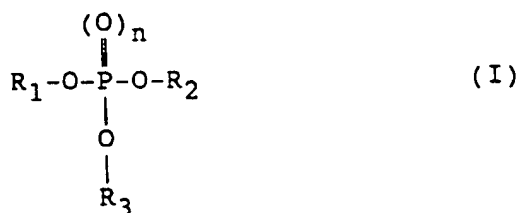
Das Pffropfpolymer wird durch Pffropfpolymerisieren eines aromatischen Vinylmonomers und mindestens eines Monomers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylnitril, einem (Meth)acrylsäureester, einem Maleimidmonomer und einem ungesättigten Dicarbonsäureanhydridmonomer zu einem Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur von nicht mehr als 10°C erhalten. Das aromatische Vinylmonomer kann zum Beispiel Styrol, α -Methylstyrol, methylsubstituiertes Styrol, t-Butylstyrol, Hydroxystyrol oder ein halogeniertes Styrol sein. Der (Meth)acrylsäureester kann zum Beispiel Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat sein. Das Maleimidmonomer kann zum Beispiel Maleimid, N-Methylmaleimid, N-Ethylmaleimid, N-Propylmaleimid, N-Hexylmaleimid, N-Cyclohexylmaleimid oder N-Phenylmaleimid sein. Das ungesättigte Dicarbonsäureanhydridmonomer kann zum Beispiel Maleinsäureanhydrid sein. Diese Monomere können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Die Monomere, die vorzugsweise für das Pffropfpolymer in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommen, sind Styrol, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat. Es gibt keine besondere Beschränkung zu einem Verfahren zur Herstellung des Pffropfpolymer. Ein übliches Verfahren wie Massopolymerisation, Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation kann verwendet werden. Spezielle Beispiele des für das Pffropfpolymer zu verwendenden Elastomers sind Polybutadien, Butadien-Styrol-Copolymer, ein Butadien-Styrol-Block-Copolymer, ein hydriertes Butadien-Styrol-Block-Copolymer, ein Butadien-Acrylnitril-Copolymer, ein Acrylkautschuk, ein Ethylen-Propylen(Dienbestandteil)-Copolymer, ein Isobutylen-Isopren-Copolymer, ein Styrol-Isopren-Blockcopolymer, ein hydriertes Styrol-Isopren-Blockcopolymer, ein Polyurethankautschuk, ein Polyamidkautschuk und ein Siliconkautschuk. In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, Polybutadien, ein Butadien-Styrol-Copolymer, ein Acrylkautschuk, ein Ethylen-Propylen-(Dienbestandteil)-Copolymer oder ein Siliconkautschuk anzuwenden.

Das mit dem Pffropfpolymer zu vermischende Polymer kann ein Polymer sein, das erhältlich ist durch Polymerisieren des Monomers, das für die vorstehende Pffropfpolymerisation verwendet wird. Bevorzugt ist zum Beispiel ein Polymer wie α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymer, ein Styrol/Acrylnitril-Copolymer, ein α -Methylstyrol/Methylmethacrylat-Copolymer, ein Styrol/Methylmethacrylat-Copolymer, ein α -Methylstyrol/Acrylnitril/N-Phenylmaleimid-Copolymer, ein Styrol/Acrylnitril/N-Phenylmaleimid-Copolymer oder ein Styrol/N-Phenylmaleimid/Maleinsäureanhydrid-Copolymer. Diese Polymere können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden. Es gibt keine besondere Beschränkung für das Verfahren zur Herstellung solcher Polymere, und ein übliches Verfahren wie Massopolymerisation, Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation kann zur Anwendung kommen.

Wenn ein Polymergemisch, das ein Polycarbonatharz und ein Nichtpolycarbonatharz umfaßt, in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, liegt das Gewichtsverhältnis des Polycarbonatharzes zum Nichtpolycarbonatharz vorzugsweise im Bereich von 50/50 bis 99/1, bevorzugter von 60/40 bis 95/5. Wenn der Anteil an

Nichtpolycarbonatharz ein Gewichtsverhältnis von 50 übersteigt, werden Eigenschaften des flammenhemmenden Harzes wie Flammenhemmung, die mechanischen Eigenschaften oder die thermischen Eigenschaften manchmal verschlechtert.

Der in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommende Phosphorsäureester und/oder Phosphorigsäureester ist eine Verbindung der Formel (I) und/oder ein Kondensationsprodukt davon:



worin jeder der Reste R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe oder ein Wasserstoffatom darstellt und n 0 oder 1 ist.

Die Phosphorsäureester sind zum Beispiel Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Tri(2-ethylhexyl)phosphat, Tributoxyethylphosphat, Trioctylphosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Trixylenylphosphat, Tris(isopropylphenyl)phosphat, Tris(o-phenylphenyl)phosphat, Tris(p-phenylphenyl)phosphat, Trinaphthylphosphat, Cresyldiphenylphosphat, Xylenyldiphenylphosphat, Diphenyl(2-ethylhexyl)phosphat, Di(isopropylphenyl)phenylphosphat, o-Phenylphenyldicresylphosphat, Dibutylphosphat, Monobutylphosphat, Di-2-ethylhexylphosphat, Monoisodecylphosphat, 2-Acryloyloxyethylsäurephosphat, 2-Methacryloyloxyethylsäurephosphat, Diphenyl-2-acryloyloxyethylphosphat, Diphenyl-2-methacryloyloxyethylphosphat und Kondensationsprodukte davon.

Die Phosphorigsäureester sind zum Beispiel Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tributylphosphit, Tri(2-ethylhexyl)phosphit, Tributoxyethylphosphit, Trioctylphosphit, Triphenylphosphit, Tricresylphosphit, Trixylenylphosphit, Tris(isopropylphenyl)phosphit, Trisnonylphosphit, Tris(o-phenylphenyl)phosphit, Tris(p-phenylphenyl)phosphit, Trinaphthylphosphit, Cresyldiphenylphosphit, Xylenyldiphenylphosphit, Diphenyl(2-ethylhexyl)phosphit, Di(isopropylphenyl)phenylphosphit, o-Phenylphenyldicresylphosphit, Dibutylphosphit, Monobutylphosphit, Di-2-ethylhexylphosphit, Monoisodecylphosphit und Kondensationsprodukte davon.

Diese Phosphorsäureester und/oder Phosphorigsäureester können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Die Menge eines solchen Phosphorsäureesters und/oder eines Phosphorigsäureesters, der einzugeben ist, ist nicht besonders beschränkt, jedoch liegt sie vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 Gewichtsteilen, bevorzugter von 5 bis 20 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile des Polycarbonatharzes. Wenn die Menge weniger als 1 Gewichtsteil beträgt, kann keine hinreichende flammenhemmende Wirkung erreicht werden und wenn die Menge 30 Gewichtsteile übersteigt, tritt der Nachteil auf, daß die Hitzebeständigkeit der erhaltenen Masse im wesentlichen vermindert ist oder während des Formvorganges sich der flüchtige Anteil erhöht.

Die erfindungsgemäße flammenhemmende Harzmasse weist eine ausgezeichnete flammenhemmende Wirkung auf, ohne Verwendung einer brom- oder chlorhaltigen Verbindung als flammenhemmenden Bestandteil. Jedoch kann ein übliches flammenhemmendes Additiv, das gewöhnlich zur Anwendung kommt, eingegeben werden. Solch ein flammenhemmendes Additiv ist nicht besonders eingeschränkt, solange es eine flammenhemmende Wirkung bereitstellt. Zum Beispiel können ein flammenhemmendes Additiv, roter Phosphor, eine chlor- oder bromhaltige Verbindung, eine Antimonverbindung, eine Stickstoffverbindung, ein hitzeexpandiertes Graphit, ein Metalloxid, ein Metallhydroxid, ein mehrkerniges substituiertes Hydroxystyrol, ein Guanaminharz, ein Phenolharz, ein Melaminharz oder ein Harnstoffharz verwendet werden. Diese flammenhemmenden Additive können einzeln oder in Kombination als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Es gibt keine besondere Beschränkung zu dem Mischverfahren des Harzes und des Flammenverzögerungsmittels und jede beliebige Vorrichtung kann verwendet werden, sofern sie in der Lage ist, sie miteinander gleichförmig zu vermischen. Zum Beispiel ist es möglich, Mischen oder Kneten mit Hilfe verschiedener Maschinen wie einem Extruder, einem Henschel-Mischer, Banbury-Mischer, einem Kneten und Heißwalzen anzuwenden.

Gleichzeitig können verschiedene Additive, falls erforderlich, in einem Ausmaß eingegeben werden, daß die Flammenverzögerung nicht verschlechtert wird. Spezielle Beispiele solcher Additive sind ein Ablösemittel, ein Schmiermittel, ein Plastifizierungsmittel, ein Ultraviolettlichtabsorptionsmittel, ein Lichtstabilisator, ein Antioxydans, ein Hitzebeständigkeitsstabilisator, ein Antialterungsmittel und ein Farbstoff oder Pigment.

Des weiteren können, um die Eigenschaften der Polymermischung zu verbessern, übliche schlagfestigkeitsverbessernde Materialien oder verträglichmachende Bestandteile eingegeben werden.

Die vorliegende Erfindung wird nun im einzelnen mit Hinweis auf die Beispiele beschrieben. Selbstverständlich ist die vorliegende Erfindung durch solche speziellen Beispiele nicht eingeschränkt.

Beispiele 1 bis 25 und Vergleichsbeispiele 1 bis 19

Zu 100 Gewichtsteilen eines Polycarbonats wurden die in den Tabellen I bis III angeführten Bestandteile, in den in den Tabellen I bis III angeführten Verhältnisse mit Hilfe eines Henschel-Mischers eingemischt und das Gemisch wurde schmelzgeknetet und bei einer Temperatur von 280°C mit Hilfe eines Zwillingschraubenextru-

ders mit 30 mm Durchmesser (PCM-30, hergestellt von Ikegai Tekko K.K.) extrudiert und mit einer Pelletiermaschine pelletiert.

Für den UL-Flammtest wurden die erhaltenen Pellets sorgfältig getrocknet und dann unter Erhalt eines Flammprüfstückes von 125 mm · 12,7 mm · 1,6 mm spritzgeformt und die Flammenverzögerung der Harzmasse wurde gemäß Subject 94 (UL-94) von Underwriters Laboratory, USA, gemessen.

Bezüglich der Hitzestabilität wurden die erhaltenen Pellets sorgfältig getrocknet, dann bei 280°C für 3 Minuten gehalten, anschließend rasch in Form eines Strangs herausgenommen und auf Raumtemperatur abgekühlt unter Erreichen einer vorangegangenen Wärmebehandlung. Das so erhaltene Prüfstück wurde durch Messung der Izod-Schlagfestigkeit und des Molekulargewichts des Polycarbonatbestandteils bewertet.

Das Molekulargewicht des Polycarbonats wurde bezogen auf Polystyrol mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie HLC-8020, hergestellt von Tosoh Corporation, unter Verwendung von 2 Säulen GMHx1 und einer Säule G2000 und Chloroform als Trägerlösungsmittel bestimmt. Die Izod-Schlagfestigkeit wurde gemäß JIS K-7110 hinsichtlich eines gekerbten Prüfstücks mit einer Breite von 3,2 mm geprüft.

Die Durchbiegungstemperatur unter Last wurde gemäß einem Verfahren A der JIS K7207 gemessen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen I bis III gezeigt. Die Werte in Tabelle II sind unter Verwendung der Prüfstücke, geformt aus den Pellets nach dem vorstehend genannten Hitzestabilisierungstest, erhalten worden.

Die in den nachstehenden Tabellen verwendeten Symbole sind wie folgt:

PC: Polycarbonatharz (Novarex 7030PJ, hergestellt von Mitsubishi Kasei Corporation),

ABS: ABS-Harz (GR-3000, hergestellt von Denki Kagaku Kogyo K.K.),

TPP: Triphenylphosphat (TPP, hergestellt von Daihachi Kagaku Kogyosho K.K.),

PTFE: Polytetrafluorethylen (Teflon 6J, hergestellt von Mitsui Du Pont Fluorochemical K.K.),

PDMS: Polydimethylsiloxan (TSF451-1000, hergestellt von Toshiba Silicone K.K.),

Izod: Izod-Schlagfestigkeit (gemäß JIS K-7110),

HDT: Durchbiegetemperatur unter Last (gemäß JIS K7207).

Tabelle I

	PC/ABS (Gew.- teile)	Metallsalz (Gew.- teile)	GF/PTFE /PDMS (Gew.- teile)	Carbon- säure (Gew.- teile)	Phosphor- säureester (Gew.- teile)	Flammen- verzüge- ung UL-94	Mn 10 ⁴ (kg- cm/cm)	Izod	HDT (°C)
Beispiel 1	100/-	Zinkacetat	0,01	-	-	V-0	-	-	-
Beispiel 2	100/-	Zinkacetat	0,001	-	-	V-0	-	-	-
Beispiel 3	100/-	Zinkacetat	0,001	-	-	V-0	-	-	-
Beispiel 4	100/-	Zinkacetat	0,001	-	-	V-0	-	-	-
Beispiel 5	100/-	Zinkacetat	0,1	-	-	V-0	-	-	-
Beispiel 6	100/-	Zinkstearat	0,004	-	-	V-0	-	-	-
Beispiel 7	100/-	Zinkpropionat	0,004	-	-	V-0	-	-	-
Beispiel 8	100/-	Zinkbenzoat	0,02	-	-	V-0	-	-	-
Vergleichs- beispiel 1	100/-	-	-/-/-	-	-	V-2	-	85	134
Vergleichs- beispiel 2	100/-	-	30/-/-	-	-	V-2	2,69	15,2	-
Vergleichs- beispiel 3	100/-	-	-/-/1,0	-	-	V-2	-	-	-
Vergleichs- beispiel 4	100/-	-	-/0,2/-	-	-	V-1	-	-	-

Tabelle II

PC/ABS (Gew.- teile)	Metallsalz (Gew.- teile)	GF/PTFE /PDMS (Gew.- teile)	Carbon- säure (Gew.- teile)	Phosphor- säureester (Gew.- teile)	Flammen- verzögerung UL-94	Mn 10 ⁴	Izod (kg- cm/cm)	HDT (°C)
Beispiel 9 100/-	Zinkacetat	0,01 30/-/-	Pyromellitsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,65	14,1	-
Beispiel 10 100/-	Zinkacetat	0,001 30/-/-	Methylhyminsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,77	14,4	-
Beispiel 11 100/-	Zinkacetat	0,001 -/0,2/-	Trimellitsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,69	13,9	-
Beispiel 12 100/-	Zinkacetat	0,001 20/-/2	Pyromellitsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,72	14,2	-
Beispiel 13 100/-	Zinkacetat	0,001 30/0,2/-	Trimellitsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,65	13,6	-
Beispiel 14 100/-	Zinkstearat	0,004 30/-/-	Trimellitsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,74	15,0	-
Beispiel 15 100/-	Zinkbenzoat	0,001 30/-/-	Methylhyminsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,75	14,3	-
Beispiel 16 100/-	Zinkacetat	0,001 30/-/-	Maleinsäure- anhydrid 0,3	-	V-0	2,71	14,7	-
Vergleichs- beispiel 5 100/-	Zinkacetat	0,001 30/-/-	-	-	V-0	1,66	4,6	-
Vergleichs- beispiel 6 100/-	Zinkacetat	0,001 -/0,2/-	-	-	V-0	1,54	3,2	-
Vergleichs- beispiel 7 100/-	Zinkacetat	0,001 20/-/2,0	-	-	V-0	1,63	4,3	-
Vergleichs- beispiel 8 100/-	Zinkacetat	0,001 30/0,2/-	-	-	V-0	1,57	4,4	-
Vergleichs- beispiel 9 100/-	Zinkstearat	0,004 30/-/-	-	-	V-0	1,69	3,8	-
Vergleichs- beispiel 10 100/-	Zinkbenzoat	0,001 30/-/-	-	-	V-0	1,68	3,5	-
Vergleichs- beispiel 11 100/-	Kaliumiso- octanat	0,005 30/-/-	-	-	V-0	1,45	2,4	-

Tabelle III

	PC/ABS (Gew.- teile)	Metallsalz (Gew.- teile)	GF/PTFE /PDMS (Gew.- teile)	Carbon- säure (Gew.- teile)	Phosphor- säureester (Gew.- teile)	Flammen- verzöge- rung UL-94	Mn 10 ⁴	Izod (kg- cm/cm)	HDT (°C)
Beispiel 17	100/-	Zinkacetat	0,01	-	TPP 10	V-0	-	6,8	106
Beispiel 18	90/10	Zinkacetat	0,01	-	TPP 10	V-0	-	73	103
Beispiel 19	80/20	Zinkacetat	0,01	-	TPP 10	V-0	-	68	101
Beispiel 20	70/30	Zinkacetat	0,01	-	TPP 10	V-1	-	64	91
Beispiel 21	70/30	Zinkacetat	0,01	-	TPP 10	V-0	-	64	90
Beispiel 22	70/30	Zinkacetat	0,01	-	TPP 8	V-0	-	78	98
Beispiel 23	70/30	Zinkstearat	0,04	-	TPP 10	V-0	-	64	90
Beispiel 24	70/30	Zinkpropionat	0,04	-	TPP 10	V-0	-	64	90
Beispiel 25	70/30	Zinkbenzoat	0,04	-	TPP 10	V-0	-	64	90
Vergleichs- beispiel 12	70/30	-	-/-/-	-	-	B	-	84	121
Vergleichs- beispiel 13	70/30	-	-/-/1,0	-	-	B	-	82	120
Vergleichs- beispiel 14	70/30	-	-0,2/-	-	-	B	-	83	120
Vergleichs- beispiel 15	70/30	-	-/-/-	-	TPP 10	B	-	61	88
Vergleichs- beispiel 16	70/30	-	-/-/1,0	-	TPP 10	B	-	63	90
Vergleichs- beispiel 17	70/30	-	-0,2/-	-	TPP 10	V-1	-	62	90
Vergleichs- beispiel 18	70/30	Zinkacetat	0,01	-	-	B	-	83	121
Vergleichs- beispiel 19	70/30	Natriumsulfat 0,3	-0,2/-	-	TPP 10	B	-	60	89

Patentansprüche

1. Flammenhemmende Harzmasse, umfassend die nachstehenden Bestandteile:

A) 100 Gewichtsteile eines Polycarbonatharzes,

B) 0,0001 bis 1 Gewichtsteile eines Salzes einer Carbonsäure mit Zink,

C) mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1 bis 200 Gewichtsteilen eines Füllstoffs,

0,01 bis 5 Gewichtsteilen eines fluorhaltigen Harzes und

0,01 bis 5 Gewichtsteilen eines Silicons.

2. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 1, wobei das Salz einer Carbonsäure mit Zink Zinkacetat ist.

3. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 1, wobei der Füllstoff Glasfaser ist.

4. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 1, wobei das fluorhaltige Harz Polytetrafluorethylen ist.

5. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 1, zusätzlich bis zu 3 Gewichtsteile einer Carbonsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids enthaltend.

6. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 1, zusätzlich ein Nichtpolycarbonatharz in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsteilen, bezogen auf 50 bis 99 Gewichtsteile des Polycarbonatharzes (die Gesamtmenge der zwei Harze beträgt 100 Gewichtsteile) enthaltend.

7. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 6, wobei das Nichtpolycarbonatharz ein Acrylnitril-Butadien-Styrolharz ist.

8. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 6, umfassend 60 bis 95 Gewichtsteile eines Polycarbonatharzes und 5 bis 40 Gewichtsteile eines Acrylnitril-Butadien-Styrolharzes.

9. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 6, zusätzlich 1 bis 30 Gewichtsprozent eines Phosphorsäureesters und/oder eines Phosphorigsäureesters enthaltend.

10. Flammenhemmende Harzmasse nach Anspruch 8, wobei das Acrylnitril-Butadien-Styrolharz ein Ppropfpolymer, erhältlich durch Ppropfpolymerisieren von Styrol und Acrylnitril zu auf Butadien basierendem Elastomer oder ein Polymergemisch des Ppropfpolymer und eines Styrol-Acrylnitril-Copolymers ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.